

Te meten kwaliteitsgrootheden

1. Inleiding

In de waterleidingbedrijven wordt een groot aantal kwaliteitsgrootheden bepaald van het water in diverse stadia van het drinkwaterbereidingsproces [1]. In het hierna volgende wordt geen overzicht gegeven van deze kwaliteitsparameters en van de bepalingsmethoden daarvan, maar alleen van die meetmethoden en analyses, die van belang zijn bij de automatisering van het bedrijf en waarop meet- en regeltechniek aansluiting heeft. De behandeling zal niet beperkt blijven tot de apparaten, die

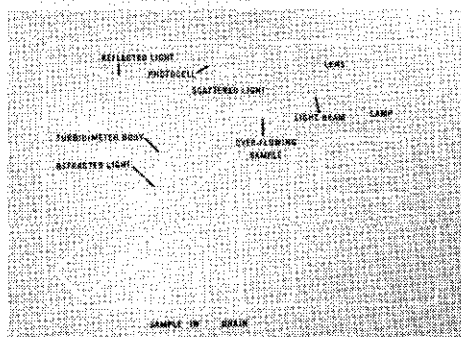
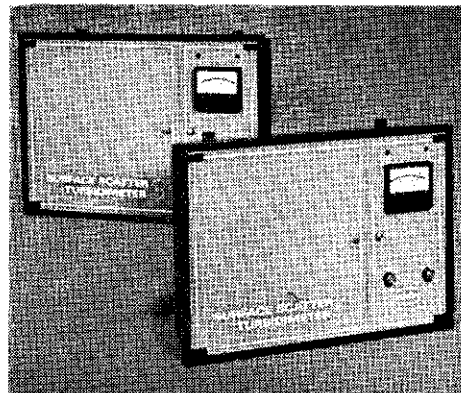


DR. P. BOS
Vrije Universiteit
Amsterdam

momenteel ergens in Nederland reeds worden toegepast of momenteel in de handel verkrijgbaar zijn, omdat dit een te zeer tijdsgebonden beeld zou geven. Wij moeten vooruit zien, ook kennis nemen van de analysemethoden in aanverwante gebieden en daaruit selecteren wat perspectief heeft op ons eigen terrein. Er zullen dus vooral algemeen bruikbare principes worden besproken, toegelicht aan enkele praktische voorbeelden. En ook dan nog zullen wij ons moeten beperken: het is mogelijk bewakingssystemen op te bouwen tegen alle mogelijke zeldzaam voorkomende vergiften en ongewenste stoffen (denk bijv. aan een sabotagegeval waarbij LSD aan het grondwater of aan het water in de spaarbekkens wordt toegevoegd), en daarop een alarmsysteem in werking te laten treden en het drinkwaterbereidings- en transportsysteem adequaat te sturen, maar wij moeten een keuze maken.

2. Continue metingen

Voor de hand liggende en ook reeds lang bekende continue metingen zijn bijvoorbeeld die van de geleidbaarheid, de pH en de turbiditeit. Een geleidbaarheidsmeting is een geheel elektrische en elektronische aangelegenheid en dus zeer geschikt voor regelprocessen. Een te grote geleidbaarheid wijst op te veel opgeloste geïoniseerde stoffen (zouten). Een continue werkende geleidbaarheidsmeter kan dus bijv. gebruikt worden bij de bewaking van een ontzoutingsinstallatie. De troebelheid van het water kan gemeten worden met verschillende soorten turbidimeters. De 'Surface Scatter' turbidimeter en de veel gevoeliger 'In-Line/Trace' turbidimeter van Hach werken respectievelijk met voornamelijk opvallend en door-



Afb. 1 - Hach turbidimeters.

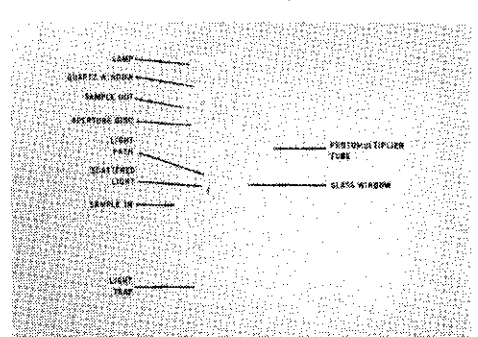
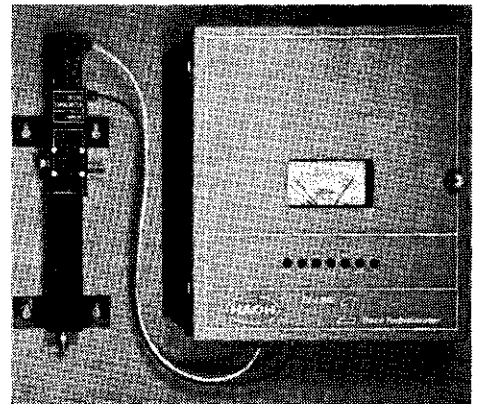
vallend licht; het gereflecteerde licht wordt omgezet in een elektrisch signaal. Andere meters werken soortgelijk, bijv. die van Lange. Behalve voor het verkrijgen van een algemene indruk van het water kan de meting worden toegepast bij het volgen van een coagulatie of flocculatieproces en voor de controle van het effluent van filters en bij het kiezen van het juiste moment om deze te spoelen.

Het principe van de pH-meting is wel bekend. Het potentiaalverschil tussen de glaselektrode en de referentie-elektrode (veelal in één meetstaaf gecombineerd) kan op eenvoudige wijze gemeten worden en is op elke willekeurige afstand af te lezen. Ruwweg gesproken komt één pH-eenheid overeen met 59 mV. Daarbij is dan de gemeten pH te vergelijken met de gewenste pH; ontstaat daar een te groot verschil tussen (ook weer in mV uit te drukken), dan kan men dat verschilsignaal gebruiken om een chemicaliëndosering in werking te laten treden, dus van zuur of van loog al naar gelang het teken van het verschilsignaal, en wel zodanig dat de gewenste pH weer zal gaan optreden. Of dat dan ook het geval is of dat een andere correctie nodig is, signaleert de pH-meter weer met een bepaalde vertraging.

Dit is een zeer eenvoudig voorbeeld van het opbouwen van een regelkring, uitgaande van een chemische kwaliteitsgrootheid.

3. Enkele algemene meetprincipes

Bij de automatische chemische analyse



maakt men veelal gebruik van fotometrie, potentiometrie en coulometrie. Ook een enkele andere methode zal nog ter sprake komen.

De fotometrie berust op de Wet van Beer: $E = \log(I_0/I) = \epsilon cd$. De extinctie E van een lichtstraal met intensiteit I_0 is evenredig met de concentratie c van de opgeloste (lichtabsorberende) stof en met de weglengte d door de oplossing. Omdat de intensiteitsverschillen van de oorspronkelijke (I_0) en de doorvallende lichtstraal (I) via fotomultipliers op eenvoudige wijze in elektrische grootheden kunnen worden omgezet, leent de fotometrie zich dus goed voor toepassing in elektronische meet- en regelsystemen.

Van automatische analyses met een fotometrisch meetprincipe zouden talloze voorbeelden te geven zijn. Er zijn immers zeer vele kleurreacties bekend. Praktisch alle analyses van de Technicon Autoanalyzer worden fotometrisch uitgevoerd.

Bij de potentiometrie past men de wet van Nernst toe. $E = E_0 + (RT/nF)\ln([ox]/[red])$, wanneer men met oxidatie-reductie systemen te maken heeft. Omdat de evenwichtspotential E_0 , de gasconstante R , de temperatuur T , het aantal elektronen n dat bij de oxydatie of reductie in het spel is, en de constante van Faraday F bij een bepaalde reactie constant zijn, heeft een indicator-elektrode (een Pt- of andere inerte elektrode) in een dergelijke oplossing een potentiaal, die logaritmisch afhangt van de verhouding van de oxidatie- en reductie-

vorm van de stof. En deze potentiaal wordt als spanningsverschil in mV t.o.v. een referentie-elektrode met onveranderlijke potentiaal gemeten. Is één van beide vormen in een constante hoeveelheid aanwezig (bijv. als metaal), dan wordt de formule nog eenvoudiger.

Heeft men niet met ox- en red-vormen van éénzelfde stof te doen, maar met twee oplossingen van éénzelfde stof in éénzelfde vorm maar met twee verschillende concentraties c_1 en c_2 , gescheiden door een membraan, dan heeft men ongeveer dezelfde formule voor de potentialen in die oplossingen, namelijk de wet van Nernst waarin ox en red vervangen zijn door c_1 en c_2 of nauwkeuriger gezegd door a_1 en a_2 ($a = fc$, waarin $f =$ activiteitscoëfficiënt, o.a. afhankelijk van de concentratie en gelijk aan 1 in zeer verdunde oplossingen). De pH-meter werkt op dit principe; binnen de glaswand van de indicatorelektrode is de waterstof-ionen-activiteit constant en de gemeten potentiaal t.o.v. de referentie-elektrode is dus een maat voor de concentratie vrije waterstofionen volgens $E = E'_0 - (RT/nF)\ln a_{H^+}$, of, als men de constanten invult, bij 25 °C: $E = E'_0 + 0,059 \text{ pH}$ ($f_{H^+} = 1$ gesteld; de term E'_0 bevat nog enkele hier niet ter zake doende grootheden als de diffusiepotentiaal etc.).

Er bestaan verschillende methoden om automatisch te corrigeren voor de invloed van de temperatuur T bij deze metingen. Hetgeen gezegd is voor het waterstofion geldt ook voor elke andere ionsoort, mits men maar een methode vindt om het membraan doorlaatbaar te maken voor die ionsoort alleen. Dan heeft men een *ionselectieve elektrode* [2] en dan geldt ook weer $E = E'_0 + (RT/nF)\ln a$ (a is de activiteit van de te meten ionsoort, op een factor f na gelijk aan de concentratie daarvan).

Er zijn verschillende methoden om een elektrode selectief te maken voor een bepaalde ionsoort:

— men kan werken met glasmembranen die voornamelijk op H, Na of K aanspreken;

— elektroden met een vaste-stof membraan, bestaande uit een oplosbare verbinding van het te meten ion en een vaste concentratie aan de binnenzijde van het membraan; voorbeelden zijn: F-elektroden met een LaF_3 -membraan' S- en CN-elektroden met Ag_2S resp. AgCN in een kunststofmatrix;

— elektroden met een vloeistofmembraan met ionenwisselende of complexvormende eigenschappen;

— elektroden met een enzymhoudende bufferzone, waardoor de meest uiteenlopende stoffen, bijv. fenolen, selectief gemeten kunnen worden;

— elektroden met een extra membraan, bijv. van teflon waardoor O_2 diffundeert dat vervolgens in evenwicht treedt met H^+ in een tussenruimte; dit H^+ wordt dan met een gewone glaselektrode van een pH-meter gemeten en omgerekend op de O_2 -concentratie.

Een indruk van de gevoeligheden voor verschillende ionen geeft de volgende tabel [3].

TABEL I - Detectielimiet van ionselectieve elektroden voor een aantal anionen en kationen.

Anionen	Det. lim. (ppm)	Kationen	Det. lim. (ppm)
F ⁻	0,02	H ⁺	pH 0 tot 14
Cl ⁻	0,35	Na ⁺	0,02
Br ⁻	0,4	K ⁺	0,39
I ⁻	0,007	Ca ²⁺	0,4
S ²⁻	0,003	Cu ²⁺	0,006
CN ⁻	0,03	Pb ²⁺	0,02
SCN ⁻	0,6	Cd ²⁺	0,01
ClO ₄ ⁻	1	Ag ⁺	0,01
NO ₃ ⁻	0,6	NH ₄ ⁺	pNH ₄ 0 tot 6,3
BF ₄ ⁻	0,11	Li ⁺	pLi 0 tot 6,3

Met deze ionselectieve elektroden zijn dus een groot aantal kwaliteitsgrootheden van het water te bepalen en op afstand te registreren. De meting geschiedt in principe continue. In eerste benadering lijkt dit zeer ideaal. Doch er zijn een groot aantal storingen mogelijk. Hierop kom ik straks nader terug.

Een ander algemeen meetprincipe, dat zich zeer goed leent voor automatisering is de (continue) *coulometrische titratie* met elektrolytisch gegenereerd reagens. Hierbij voegt men het reagens niet als zodanig toe maar genereert het met behulp van elektrische stroom uit een stof, waaruit het door oxidatie of reductie kan ontstaan.

Men genereert bijv. Br_2 uit een KBr oplossing door daar een oxiderende stroom door te laten gaan (via twee generatorelektroden) en men titreert met het gevormde Br_2 dan bijv. SO_2 . Bij luchtverontreiniging met SO_2 kan men continue lucht door een KBr oplossing leiden en voortdurend zoveel Br_2 genereren, dat het SO_2 juist weggenomen wordt. En dat dit laatste het geval is en er een geringe overmaat Br_2 begint te ontstaan kan men amperometrisch of potentiometrisch constateren met behulp van twee afzonderlijke indicatorelektroden, waarmee men de broomgeneratie-elektroden weer kan sturen. Er wordt precies zoveel broom gegenereerd als er nodig is om het binnenkomende SO_2 te oxideren. Men registreert dan dus de hoeveelheid stroom die men nodig had om het benodigde broom te genereren en bedrijft aldus coulometrie en wel continue.

Metingen in water zijn wat minder eenvoudig continue uit te voeren, maar in principe is het mogelijk aan een continue stroom water een stof toe te voegen (in willekeu-

rige overmaat) en daar reagens uit te genereren m.b.v. stroom tot een amperometrisch of potentiometrisch te volgen eindpunt.

Deze methode kan bijv. toegepast worden bij de rest-chloor bepaling na chloreren van het water met chlooramine of met hypochloriet [4]. Het reagens is hier Fe(II) en het wordt d.m.v. een reducerende stroom verkregen uit ferrizouten, die in willekeurige hoeveelheden zijn toegevoegd aan het monster. Een (voortdurend zeer geringe) overmaat wordt potentiometrisch gesignaleerd in een indicatiecircuit. Continue toevoegen chloorhoudend water doet nu de indicatorpotentiaal verlopen, totdat (door terugkoppeling van het signaal naar het reagens-circuit) juist weer equivalente hoeveelheden reagens worden geproduceerd. De stroom, die nodig is voor deze produktie is een maat voor het chloorgehalte. Door het continue karakter van de meting is snelle bijsturing van de chloordosering mogelijk.

Ook bij de pesticiden analyse kan de coulometrie worden toegepast (microcoulometrie volgens Dohrmann/Techmation); na verbranding in een oven reageert het gevormd chloride met coulometrisch gegenereerd Ag (uit Ag van een verzilverde elektrode) maar hier is nog geen continue werkende monitor ontwikkeld.

4. De betrouwbaarheid van de meetmethoden

Bedrijfszekerheid is een eerste vereiste bij meet- en regeltechniek. Daar wordt in vele andere lezingen in deze cursus uitvoerig aandacht aan besteed. Een zwak punt in de schakel vormen helaas vaak de chemische metingen. Het aantal mogelijke storingen is legio. Dit maant de chemicus tot bescheidenheid. Men kan niet alles meten en wat men meet kan fout gaan. Dan moet de produktie stoppen en misschien moet men wel een dag lang zoeken naar de oorzaak. Elk type metingen heeft zo zijn specifieke moeilijkheden en onzekerheden. Omdat met vooral bij ionselectieve elektroden een te optimistische kijk op de zaken heeft, stip ik bij deze analysemethode enkele punten aan. De invloed van de temperatuur op de metingen en de mogelijkheid dat de stroor of vitale onderdelen van de apparatuur uitvallen, de alarmering daarbij en de te nemen maatregelen en voorzorgen laat ik buiten beschouwing; deze zaken zijn niet specifiek chemisch.

Ionselectieve elektroden vervuilen vrij snel en geven dan onjuiste en onbetrouwbare meetresultaten. Periodieke controle is absoluut noodzakelijk. Bij continue metingen moeten de elektroden van tijd tot tijd gereinigd worden. In de praktijk blijkt één maal per uur reinigen met ultrasonore trillingen goed te voldoen.

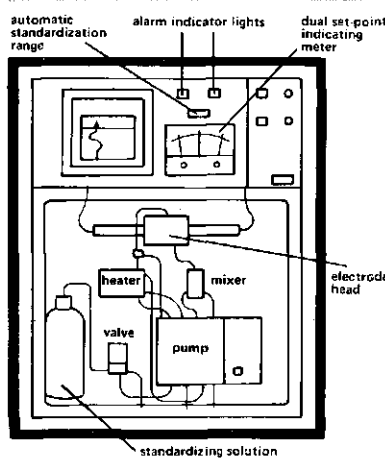
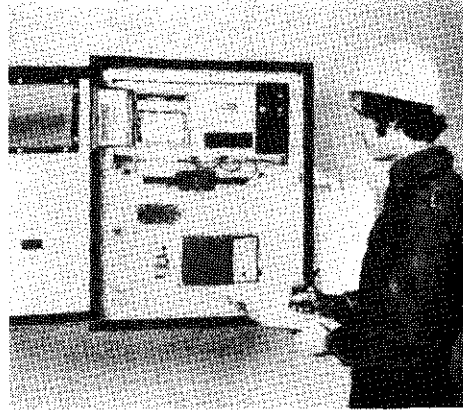
Verder blijkt dat ionselectieve elektroden niet specifiek zijn en niet slechts op één ionsoort reageren, maar ook steeds in meerdere of mindere mate op andere ionen. Een Na-elektrode is bijv. ook enigszins gevoelig voor kaliumionen. Voor een elektrode, die zowel voor M₁⁺ als voor M₂⁺ (enigszins) gevoelig is, geldt per definitie

$$E \left(\frac{M_2^+ = 0,1 M}{M_1^+ = 0} \right) - E \left(\frac{M_2^+ = 0}{M_1^+ = 0,1 M} \right) = - \frac{RT}{F} \ln K \frac{M_1}{M_2}$$

$K \frac{M_1}{M_2}$ is de selectiviteitsconstante. Dan geldt dus:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ a \frac{1}{M_1^+} + \left(K \frac{M_2^+}{M_1^+} \right)^{1/k} \right\}$$

k is een constante, die karakteristiek is voor een type elektrode (kan gelijk 1 zijn). Om de invloed van andere dan de bedoelde ionen nu in rekening te brengen (dus die van M₂ als men M₁ wil meten) kan men meerdere elektroden tegelijkertijd laten aflezen en trachten m.b.v. een computer en de selectiviteitsconstanten uit de literatuur voor de invloed van het éne ion op de meting van het andere te corrigeren en omgekeerd. Dit gaat echter gebrekkig. Bovendien meten de elektroden geen concentraties maar activiteiten en deze zijn afhankelijk van de totale ionensterkte. Om deze redenen moet men er van afzien de ionenselectieve elektroden continue in het water te laten hangen. Het is nodig monsters te nemen en deze op een bepaalde pH en/of een constante ionensterkte te brengen. Bij fluor-metingen voegt men daartoe vaak TISAB (total ionic strength adjustor) aan het monster toe; dit zorgt voor buffering en tevens voor binding van de storende ionen Fe en Al door citraat. Wanneer men monsters heeft met verschillende (onbekende) concentraties ionen, waarvoor de elektrode eveneens enigszins gevoelig is, elimineert men de verschillen die daardoor ontstaan, door aan elk monster (en ook aan de ijkoplossingen) een overmaat van deze storende ionen toe te voegen. Omdat TISAB natriumionen bevat is het evens nuttig bij fluormetingen als referentie-elektrode een Na-gevoelige elektrode te kiezen; men krijgt dan een stabiel signaal. Voor het verkrijgen van betrouwbare en reproduceerbare resultaten met de ionselectieve elektroden moet men dus vrij veel voorzorgen treffen. Ook regelmatig ijk en controleren is nodig. Toch is het mogelijk net een goed geconstrueerd apparaat



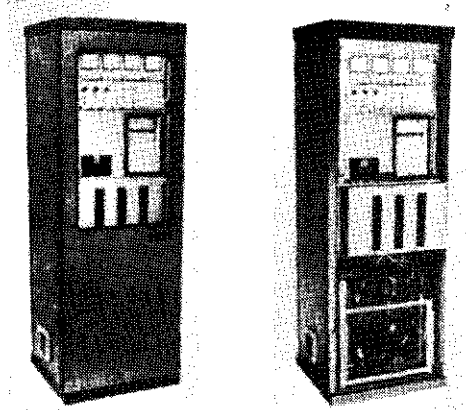
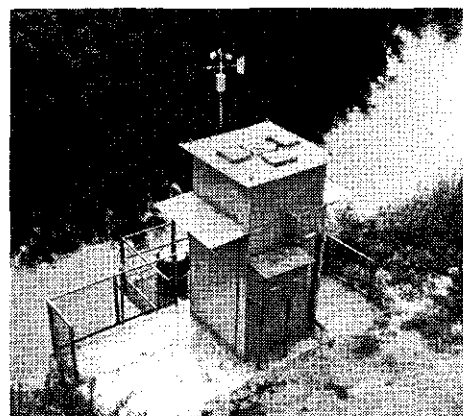
Afb. 2 - Cyanide-monitor van Orion, model 1206.

continue te meten gedurende vrij lange tijd. Bovenstaande afbeelding toont de cyanide-monitor van Orion [4]. Dit type instrumenten noemt men 'elektrode babysitter'. Ze zijn er ook voor ammonium, halogeen-ionen, metaalionen, hardheid, etc.

5. Automatische meetstations

Met de genoemde methoden kan veelal zonder meer continue worden gemeten. Veel andere metingen vereisen echter een of meer bewegingen, zodat niet continue 'on stream' gemeten kan worden. Met

Afb. 3 - Meetstation in de Lambro bij Milaan (Philips).



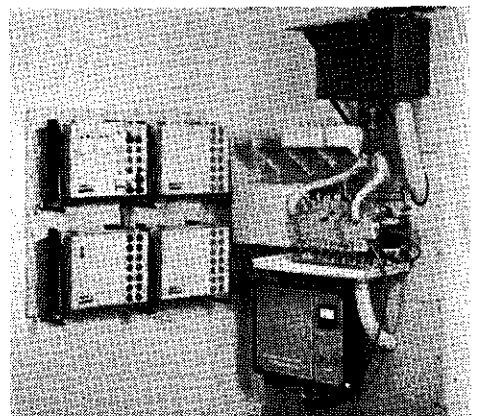
Afb. 5 - Conducta monitor voor watercontrole.

behulp van automatische apparatuur voor het nemen van monsters en met transportsystemen is ook dan verregaande automatisering te bereiken. Dat hier niet continu maar intermitterend meetgegevens worden geproduceerd is voor het sturen van het productieproces of van het transport meestal geen overwegend bezwaar. Er zijn verschillende firma's, die automatische meetstations voor de waterkwaliteit leveren, bijv. Philips Nederland BV. Het Philips meetstation verricht automatisch de volgende functies:

- het nemen van monsters;
- het meten van: temperatuur, opgeloste zuurstof, zuurgraad, troebelheid, geleidbaarheid, chloride, redoxpotentiaal;
- ijkning (1 x per dag of zonodig vaker);
- presentatie van de meetwaarden;
- reiniging van de ionselectieve elektroden met ultrasoon (elk uur);
- automatische opslag van monsters bij overschrijden van vóóringestelde drempelwaarden (ev. in een vriesvak).

Het aantal grootheden dat gemeten wordt kan worden uitgebreid (bijv. met COD-bepaling). Het station kan worden opgenomen

Afb. 4 - Het inwendige van een Philips meetstation. Buiten het beeld vallen de recorders, de bewaarplaats voor 'alarmmonsters' en de vrieskast.



in een automatisch meetnet met centrale gegevensverwerking en presentatie. Ook andere firma's laten zich niet onbetuigd. Conducta (Stuttgart-Stammheim) levert een monitor, waarmee automatisch gemeten worden de pH of Redoxpotentiaal, diverse anionen en kationen d.m.v. ionselectieve elektroden, opgelost zuurstof, de geleidbaarheid, de troebelheid en de intensiteit van de zonnestraling. Ook bijv. Ecologic Instr. Corp. levert een Automatic Chemical Analyzer (serie 500). Veel firma's leveren geen complete meetstations maar zijn gespecialiseerd in bepaalde typen monitor (automatische geleidbaarheidsmeters, hardheidsmeters enz.).

De tot hertoe besproken apparatuur werkt vrijwel zonder chemische bewerkingen. Veel klassieke nat-chemische analyses kunnen het daar echter niet zonder stellen. Voorheen werden deze analyses dan ook altijd in het laboratorium uitgevoerd en niet te velde. De firma Technicon heeft dit soort analyses vergaand geautomatiseerd in de *autoanalyzers*.

Een autoanalyzer voert automatisch nat-chemische bewerkingen uit aan series monsters, die (slechts door een luchtbel van elkaar gescheiden) door een slangensysteem worden getransporteerd [6]. Na de monstername kan er, al naar men wil, worden geschud, verhit, geëxtraheerd, gefiltreerd; tenslotte wordt er (meestal fotometrisch) gemeten en geregistreerd. Nadat de autoanalyzers eerst vooral in de klinische chemie werden toegepast richt de firma zich thans ook op het analyseren van afvalwater en drinkwater. De CSM6 Water Monitor van Technicon neemt monsters en bepaalt daarin 6 chemische parameters naar keuze.

TABEL II - Meetgebieden CSM 6 Water Monitor (Technicon).

parameter	meetgebied (ppm)
ammonia	0 - 10
nitraat en nitriet	0 - 2,0
nitriet	0 - 1,5
orthofosfaat	0 - 10
totaal anorg. fosfaat	0 - 8
chromium	0 - 5
koper	0 - 10
ijzer	0 - 10
methyl oranje basiciteit	0 - 500
thymol blauw	0 - 100
hardheid	0 - 300
sulfaat	0 - 500
fenol	0 - 5
cyanide	0 - 3
COD	0 - 500
kleur	0 - 250 eenh.
chloride	0 - 10
fluoride	0 - 2,5
silicaat	0 - 15

Het apparaat is zowel voor rivierwater als voor drinkwater geschikt en kan een week

zonder toezicht werken. Aansluiting op een computer en een waarschuwingssysteem is mogelijk. Ook analyses, die op de normale wijze uitgevoerd vrij lang zouden duren, worden in korte tijd uitgevoerd; verschillen door onvolledige afloop van de reacties (bijv. bij de Kjeldahl-analyse) worden geëlimineerd door de zeer grote reproduceerbaarheid.

Behalve de hierbij toegepaste continueus flow method bestaan er ook discrete sample methods; daarin blijven de monsters in afzonderlijke bekertjes [6]. De hierbij besproken meetstations produceren behalve een waarschuwingssignaal bij het overschrijden van bepaalde waarden een enorme hoeveelheid cijfers. Men moet hierbij wel datareductie toepassen. Al naar gelang van het doel van de metingen kan men bijv. uur- of daggemiddelen laten bepalen.

Men kan niet op alle stoffen automatisch continue meten en dat hoeft ook niet. Maar men moet wel regelmatig monsters bewaren om daarin t.z.t. in het laboratorium nog die analyses te laten uitvoeren, die men nodig acht. Een automatisch meetstation moet dus voorzien zijn van een diepvrieskast.

Om geheel onbekende vergiften in het water te signaleren zou een biologische methode gebruikt kunnen worden. Een doorstroom-aquarium met vissen is hiervoor

wel voorgesteld. In principe is het mogelijk bepaalde vissen continue tegen de stroom in te laten zwemmen en door onderbreking van een optische lichtweg bij snelheidsvermindering (bij beginnende vergiftiging) of d.m.v. drukschakelaars een signaal in werking te laten treden. Uiteraard is dit een enigszins twijfelachtige methode. Men moet wel rekenen op frequent vals alarm.

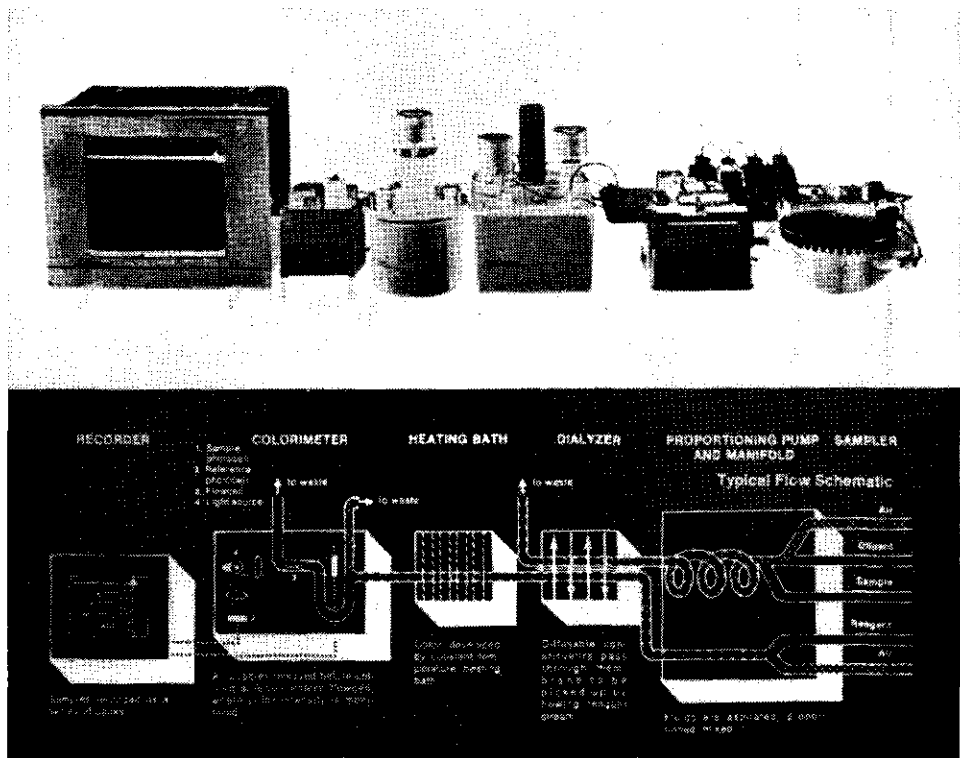
6. Enkele meer globale kwaliteitsparameter

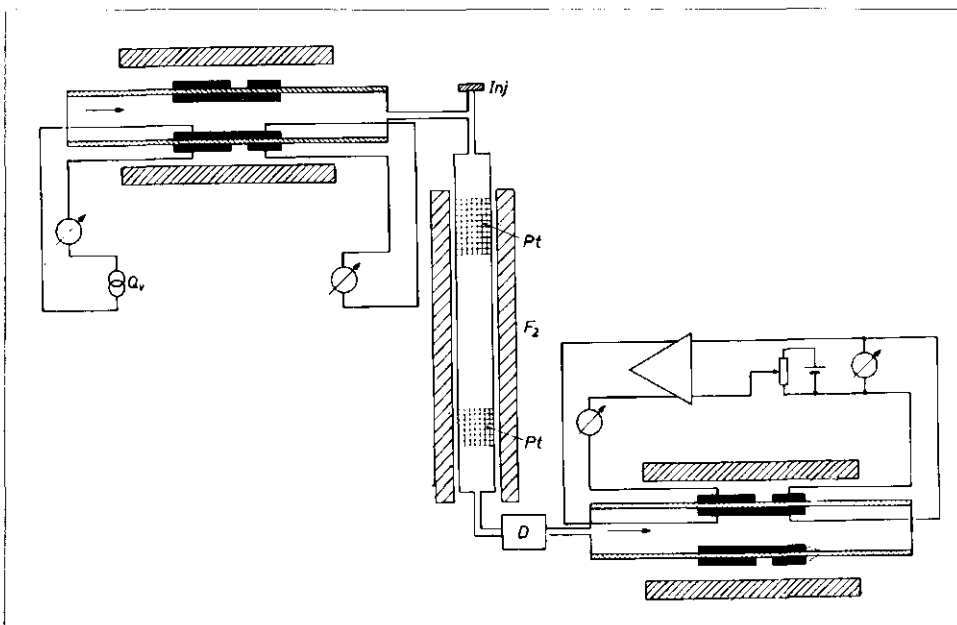
De laatste jaren zijn er veel instrumenten ontwikkeld om de meer globale kwaliteitsparameters BOD, COD, TOD en TOC te bepalen. Deze grootheden geven een indruk van de hoeveelheid organische stoffen, die (als verontreiniging) in het water aanwezig is.

De BOD-bepaling geeft de hoeveelheid zuurstof die nodig is om deze stoffen d.m.v. micro-organismen af te breken ('biochemical oxygen demand'). Bij afvalwaterbehandelingen en rioolwaterzuiveringen is dit (nog) een veel gevraagde grootheid. Hoewel de bepaling automatisch kan worden uitgevoerd (door steeds de O_2 -druk vermindering t.g.v. het verbruik te compenseren door O_2 -generatie) is hij ongeschikt voor meet- en regeltechniek, omdat hij enkele dagen duurt.

Veel meer perspectieven biedt de COD-bepaling (COD = chemical oxygen demand). De oxidatie geschiedt met bio-

Afb. 6 - Principieschema en basisopstelling van de autoanalyzer (Technicon). In plaats van dialysatie zijn vele andere bewerkingen mogelijk. De in de tekst genoemde CSM6 monitor voert zes verschillende analyses tegelijkertijd uit in een compacte opstelling. Daarbij behoort dan een installatie die monsters neemt, deze decanteert en naar het apparaat voert.





Afb. 7 - Schema van een COD-meter met behulp van een zirkoonoxidecel. Links een ZrO_2 -cel met een regelbare stroombron Q_v , die aan het draaggas een constante O_2 -druk levert. Rechts een dergelijke cel die als meetinstrument fungeert. Centraal een verbrandingsoven F_2 , die 2 propen platinagaas Pt bevat. Via Inj wordt het watermonster ($10 \mu l$) geïnjecteerd. D is een droogtoeren gevuld met $CaSO_4$. De regelbare spanning in de tweede cel is zo ingesteld dat deze cel het gehalte aan zuurstof dat de eerste cel levert, wenst te handhaven. Het verbruik aan zuurstof door de verbranding van het monster water wordt gecompenseerd door de doseerstream in de tweede cel [7].

3. Siegerman, H. Chem. Techn., 1 (1971) 672.
4. Epstein, B. D., 'Electrical Methods of Pollution analysis' hfst. 6 in 'Electrochemistry of Cleaner Environments', J.O'M Bockris (Ed.), Plenum Press 1972 (zie p. 194).
5. Orion Research V (1973) nr. 1.
6. Gemert, J. F. v., Talanta 20 (1973) 1045.
7. Butzelaar, P. F. en Hoogveen, L. P. J., Chemisch Weekblad 70 (15 nov. 1974) L 5.
8. Ciaccio, L. L., Cardenas, R. R., Jeris, J. S., 'Automated and Instrumental Methods in Water Analysis', hfst. 27 in 'Water and Water Pollution Handbook', Vol. 4, Ciaccio, L. L. (Ed.), Marcel Dekker, Inc. New York 1973.



chromaat en kan automatisch en snel worden uitgevoerd (fotometrische eindpuntbepaling veelal). Met de AquaRator Scientific duurt een analyse slechts twee minuten, maar het apparaat werkt niet zonder bediening. De Johnson COD-meter daarentegen werkt wel geheel automatisch. Drastischer oxydatie kan geschieden d.m.v. katalytische verbranding. Men bepaalt zo de totale zuurstofbehoefte (TOD); hierbij worden ook een aantal verbindingen geoxideerd, die men bij de COD-bepaling mist.

Voor de TOD-bepaling heeft Philips een apparaat ontwikkeld, waarbij de zuurstof gemeten wordt m.b.v. een zirkoonoxidecel [7]. Verwacht mag worden dat deze methode verder ontwikkeld zal worden, zodat opname in een regel- of stuurkring mogelijk wordt.

De totale hoeveelheid organische verbindingen, TOC ('total organic carbon'), kan bepaald worden door katalytische oxydatie (pyrolyse m.b.v. MnO_2) waarna het ontstane CO_2 wordt bepaald. Dat laatste kan op verschillende manieren geschieden, bijv. gaschromatografisch na omzetting van het kooldioxide in methaan. De DC-50 van Dohrmann (Techmation/Envirotech) kan met een automatische injector worden bediend. Ionics (Techmation) levert een online TOC analyzer (model 1224); deze verricht 12 analyses per uur. Beide apparaten zijn uitgerust met een vlamionisatiedetector.

Het is te verwachten, dat de COD-, TOD- en TOC-meters meer in zwang zullen komen. Momenteel zijn ze vaak bij de controle van afvalwater in gebruik, maar ze zullen wel een bredere toepassing vinden.

7. Slotbeschouwing

Een vrij groot aantal chemische kwaliteitsgrootheden zijn momenteel automatisch te meten [8]. Dat aantal zal zich nog wel uitbreiden evenals het aantal meetinstrumenten. De meeste apparaten zullen wel werken volgens de hier besproken meetprincipes en berusten op fotometrie, potentiometrie en coulometrie. Misschien zal iets meer dan tot nu toe gebruik gemaakt worden van methoden waarbij fluorescentie optreedt (in opkomst bij het automatisch meten van luchtverontreiniging) en van methoden waarbij d.m.v. een te meten component een galvanisch element wordt gevormd. Ook methoden als gaschromatografie komen door de recentelijk ontwikkelde automatische injectiesystemen een stap dichterbij volledige automatisering en mogelijke aansluiting op meet- en regelsystemen. Voorlopig zullen deze echter nog wel buiten beschouwing kunnen blijven.

Literatuur

1. 23e Vakantiecursus in drinkwatervoorziening, TH-Delft 1971, 'Kwaliteitsbeheersing bij openbare drinkwatervoorziening'.
2. Durst, R. A. (Ed.), 'Ion Selective Electrodes', NBS Special Publ. 314, US Government Printing Office, Washington DC, 1969.